

УДК 541(64+127):532.135

РЕОКИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИАМИННОЙ СИСТЕМЫ В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ

© 1995 г. С. Г. Куличихин*, И. Ю. Горбунова**, М. Л. Кербер**, Е. В. Самардуков*

*Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова
111112 Москва, Перовский пр., 35

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125190 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 03.03.94 г.

Методами вискозиметрии, динамической механической спектроскопии, ДСК и ИК-спектроскопии исследован процесс отверждения композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и аминного отвердителя. Исследования проводили выше и ниже температуры стеклования полностью отверженной композиции. Временные зависимости конверсии, полученные методом ДСК и динамической механической спектроскопии, описываются уравнением, учитывающим эффект автоускорения. Константы этого уравнения, полученные реологическим и калориметрическим методом, практически совпадают. Химическая реакция отверждения при низких температурах в основном протекает до стеклования системы. После стеклования реакция значительно замедляется и дальнейшее изменение модуля происходит главным образом вследствие протекания релаксационных процессов.

Изменение реологических свойств отверждающихся композиций дает информацию как о глубине химического превращения, так и о физико-химических закономерностях формирования полимерных сеток [1, 2]. Подход к изучению процессов отверждения с позиций реокинетики позволяет при оперировании ограниченным количеством реокинетических констант получать полную картину изменения комплекса реологических характеристик реакционных систем при гелеобразовании и отверждении после гель-точки. Реокинетические исследования широкого круга реакционноспособных олигомеров позволили выявить определенные общие закономерности образования сетчатых полимеров, отражающиеся в характере изменения реологических характеристик реагирующих сред [3 - 5].

Однако, за небольшим исключением, исследования такого рода не затрагивают процессы отверждения, сопровождающиеся стеклованием реакционной системы, поскольку при таком механизме нарушается одно из основных положений реокинетики, предполагающее существование определенной взаимосвязи между характером изменения реологических свойств и глубиной химического превращения [1]. В общем случае достижение температуры стеклования при отверждении является не исключением, а, как указывал Гиллхэм [6, 7], одним из возможных вариантов протекания процесса при определенном соотношении между температурами стеклования полностью отверженного материала и процесса отверждения. По этой причине в настоящей работе

рассмотрено изменение реологических свойств в процессе отверждения эпоксидного олигомера в различных условиях, в том числе и в области стеклования реакционной системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе для исследования процессов отверждения использовали комплекс методов. Зависимость вязкости от времени отверждения композиции изучали при помощи прибора "Реотест-2" с рабочим узлом конус-плоскость в интервале 20 - 60°C. Тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ и динамический модуль упругости G' измеряли на крутильном маятнике МК-3. ИК-спектры образцов снимали на спектрофотометре "Хитачи" (модель 225) в области 400 - 2000 cm^{-1} . Остаточную теплоту реакции после выдержки реакционной системы при определенных температурах измеряли на калориметре фирмы "Perkin-Elmer".

В качестве объектов исследования использовали эпоксидный олигомер ЭД-20 и отвердитель – аддукт гексаметилендиамина и эпоксидной смолы.

Методом ИК-спектроскопии контролировали изменение содержания эпоксидных и гидроксильных групп в процессе отверждения. Оптическую плотность полос поглощения при 3360, 2925 и 915 cm^{-1} , обусловленных валентными колебаниями группы OH, присоединенной к основной цепи водородной связью, асимметричными валентными колебаниями группы CH_2 и колебаниями

эпоксигрупп соответственно определяли методом базовых линий [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость степени превращения эпоксидных групп $\beta_{\text{еп}}$ от времени τ описывается уравнением

$$\beta_{\text{еп}} = 1 - \exp(k_1 \tau),$$

где k_1 – константа. Этот результат свидетельствует о том, что убывание эпоксидных групп определяется кинетическим уравнением реакции первого порядка.

Методом ротационной вискозиметрии исследовали первую стадию процесса – гелеобразование, на которой реакционная система сохраняет текучесть, и по этой причине наиболее информативным и легко определяемым параметром является вязкость при сдвиговом течении. Если представить зависимость вязкости от времени отверждения в логарифмических координатах, то отдельные этапы гелеобразования могут быть аппроксимированы линейными участками $\eta(\tau)$ [1].

Классическая теория указывает, что вязкость неограниченно возрастает при приближении к гель-точке. Это было использовано для определения времени гелеобразования как времени, при котором отношение η_0/η стремится к нулю (η_0 – начальная вязкость). Данный метод может применяться, если в окрестностях гель-точки временная зависимость отношения η_0/η аппроксимируется линейной функцией [9]. Время гелеобразования исследуемой системы, определенное таким образом, оказалось равным 60 мин при 25°C.

В настоящее время в литературе нет единого мнения о том, как определить точку гелеобразования из данных по изменению модуля упругости

и тангенса угла механических потерь в процессе отверждения [1, 3, 10, 11]. В настоящей работе за точку гелеобразования принимали время достижения максимума $\text{tg}\delta$. При температуре отверждения 25°C максимуму $\text{tg}\delta$ соответствует время отверждения 60 мин, что согласуется с изменением вязкости.

Если к изменению вязкости могут быть применены переколяционные законы, то зависимость вязкости от степени превращения в окрестностях критической точки описывается уравнением вида

$$\eta = A(1 - X/X_c)^{-p},$$

т.е. зависимость $\lg\eta$ от $\lg(1 - X/X_c)$ линейна [12, 13]. Здесь X – степень превращения в данный момент времени, X_c – критическая степень превращения в точке гелеобразования. Для исследуемой системы зависимость $\lg\eta$ от $\lg(1 - X/X_c)$ аппроксимируется прямой, если за X_c принимать конверсию при времени отверждения 60 мин, соответствующем достижению точки гелеобразования. Степень превращения определяли методом ИК-спектроскопии.

Содержание функциональных групп не может полностью характеризовать структуру и свойства отверждающихся систем, поскольку многие особенности процесса отверждения обусловлены взаимным влиянием собственно химической реакции и структурной релаксации образующейся системы [14]. В частности, это проявляется в установленном в ряде работ влиянии температурных условий отверждения на предельно достижимую величину конверсии и температуры стеклования [15, 16].

На рис. 1 представлены зависимости $\text{tg}\delta$ от времени отверждения при различных температурах. Разработанные до настоящего времени подходы к определению реокинетических закономерностей процесса отверждения основаны на предположении о существовании прямой пропорциональности между модулем упругости и частотой поперечных связей в сетчатом материале [17]. Однако это так только в высокоэластическом состоянии при условии достаточной удаленности от точки стеклования. При низких температурах исследуемая система не отвечает перечисленным требованиям, так как стеклуется непосредственно в процессе отверждения. Доказательством стеклования является наличие двух пиков на зависимости $\text{tg}\delta$ от времени отверждения при температуре отверждения 25°C (рис. 1). Первый пик относится к гелеобразованию отверждаемой композиции, второй – к стеклованию.

Если бы конечный продукт находился в высокоэластическом состоянии, то после первого пика наблюдалось бы монотонное снижение тангенса угла механических потерь. Именно такой характер зависимости наблюдали для температур

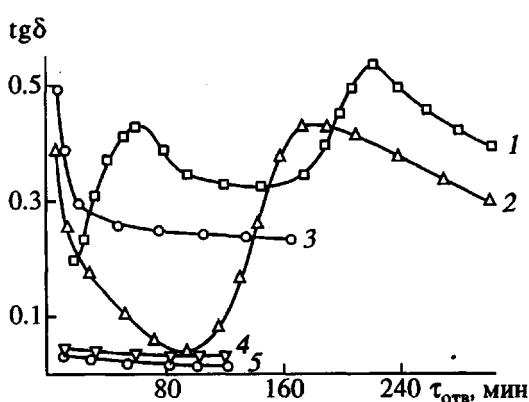


Рис. 1. Зависимость тангенса угла механических потерь от времени отверждения при 25 (1), 40 (2), 60 (3), 70 (4) и 80°C (5).

отверждения выше 40°C (рис. 1). При относительно низких температурах исследуемая система в процессе отверждения претерпевает второй релаксационный переход из высокоэластического состояния в стеклообразное, который характеризуется наличием второго пика (рис. 1).

Как известно, процесс отверждения эпоксидных смол аминами описывается реохимическим уравнением, включающим эффект автоускорения:

$$\dot{\beta} = k(1 - \beta)(1 + C\beta), \quad (1)$$

где k – константа скорости реакции, C – константа, отражающая эффект автоускорения [1].

По методике, описанной в работах [1, 3], определены константы уравнения (1) для температур отверждения 60, 70 и 80°C.

На рис. 2 представлена температурная зависимость константы скорости реакции в аррениусовых координатах. Экстраполяцией были получены значения k для температур отверждения ниже температуры стеклования полностью отверженной композиции. Величина энергии активации процесса отверждения составляет 25.5 кДж/моль.

Для систем, стеклющихся в процессе отверждения, изменение модуля упругости до перехода в стеклообразное состояние определяется возрастанием частоты поперечных связей. Когда температура стеклования отвержающейся композиции приближается к температуре отверждения, модуль упругости возрастает в основном из-за снижения сегментальной подвижности системы. На рис. 3 представлена зависимость температуры стеклования T_c от времени отверждения, протекающем при 25°C. Как видно T_c возрастает со временем и достигает температуры отверждения через ~240 мин. Поэтому степень превращения для отвержающихся при 25 и 40°C композиций, рассчитанная по изменению G' , не имеет физического смысла.

Известно, что определенной степени превращения отвечает конкретная величина динамического модуля высокомодульности G'_∞ при условии, что температура отверждения намного выше, чем температура стеклования [1, 8]. Поэтому при низких температурах на начальной стадии процесса, когда температура отверждения значительно выше, чем температура стеклования композиции, можно определить степень превращения системы как $\beta = G'/G'_\infty$. Как видно из рис. 4, величина модуля упругости на начальной стадии близка к G' , рассчитанному по формуле (1). Расхождения между экспериментальным и расчетным значениями модуля заметно проявляются в области стеклования (рис. 1, кривая 1; рис. 4).

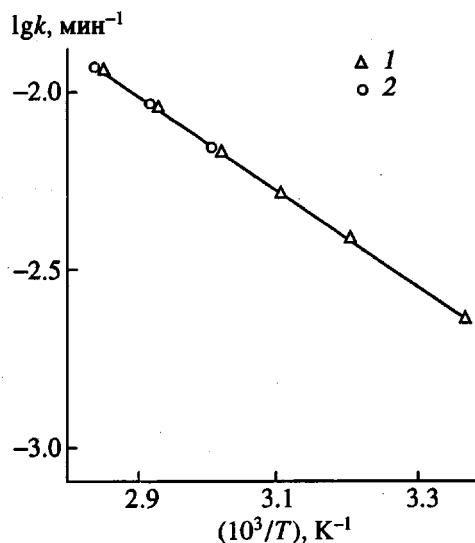


Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости реакции отверждения, определенной методом ДСК (1) и реохимическим методом (2).

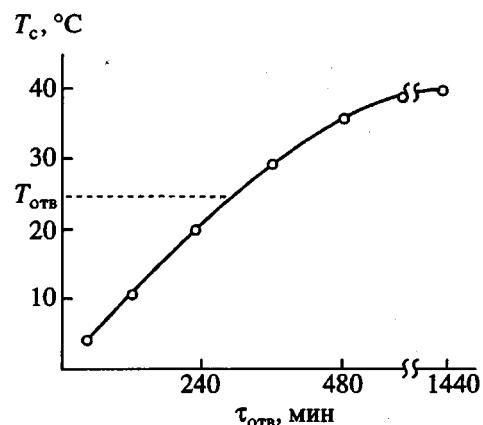


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования от времени отверждения при 25°C.

Методом ДСК исследовали процесс отверждения в диапазоне 25–80°C. Изменение калориметрической степени превращения β_k также описывается уравнением, учитывающим эффект автоускорения. Зависимости $\beta(\tau)$, полученные калориметрическим и реохимическим методами, совпадают. Величины констант скорости k для 25 и 40°C, экспериментально полученные методом ДСК и рассчитанные на основании реохимических зависимостей (рис. 2), совпадают.

Для реакций отверждения характерно существование зависимости между скоростью реакции и разностью между температурой стеклования реакционной смеси и температурой отверждения. Когда температура стеклования становится выше температуры отверждения, реагенты переходят в

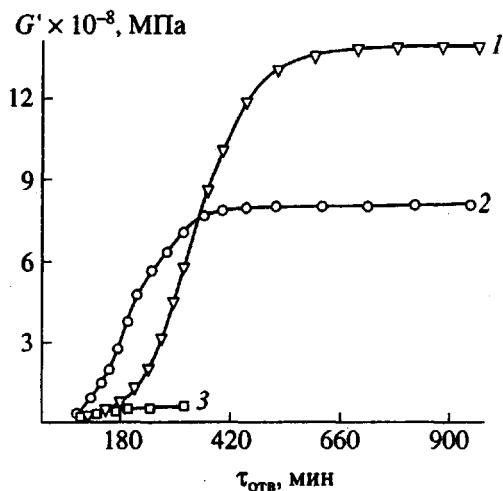


Рис. 4. Зависимость модуля упругости от времени отверждения при 25 (1) и 40°C (2); 3 – зависимость, рассчитанная по уравнению (1) при 25°C.

стеклообразное состояние и реакция замедляется из-за низкой подвижности реагирующих элементов системы. Система стеклуется, когда T_g реагирующей смеси становится равной температуре отверждения, но реакция на этом не заканчивается [19].

Из полученных результатов можно сделать вывод, что химическая реакция при низких температурах в основном протекает до стеклования системы, после чего реакция значительно замедляется и дальнейшее изменение модуля происходит главным образом вследствие протекания релаксационных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985. С. 162.
2. Macosco C.W. // Brit. Polym J. 1985. V. 17. № 2. P. 239.
3. Куличихин С.Г. // Механика композит. материалов. 1986. № 6. С. 1087.
4. Wisanrakkit G., Gillham J.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 41. P. 2885.
5. Nielsen L.E. // J. Macromol. Sci. C. 1969. V. 3. № 1. P. 69.
6. Gillham J.K. // Polym. Eng. and Sci. 1979. V. 19. № 4. P. 319.
7. Peng X., Gillham J.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. P. 4685.
8. Нечитайло Л.Г., Резникова М.З., Шологон И.М., Пактер М.К. ИК-спектроскопия эпоксидных смол. Обз. инф. М.: НИИТЭХим. 1988. С. 65.
9. Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G. // Advances in Polymer Sciences. 1991. V. 101. P. 217.
10. Winter H.H. // Polym. Eng. and Sci. 1987. V. 27. № 22. P. 1698.
11. Hou T.H., Huang J.Y.Z., Hincley J.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 41. № 3/4. P. 819.
12. Serrano D., Peyrelasse J., Boned D., Harran D., Monge Ph. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 25. P. 55.
13. Serrano D., Peyrelasse J., Boned D., Harran D., Monge Ph. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 39. P. 679.
14. Войт В.Б., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 6. С. 323.
15. Chang S.-S. // Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. 1992. V. 33. № 1. P. 1148.
16. Chang S.-S. // Polymer. 1992. V. 33. № 22. P. 4768.
17. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. С. 126. Treloar L. The Physics of Rubber Elasticity. Oxford, London, 1949.
18. Народицкая Е.Я., Ходжаева И.Д., Куличихин С.Г., Поздняков В.Я., Юницкий И.Н., Киреев В.В., Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 713.
19. Kim Do Hyun, Kim Sung Chul // Polym. Bull. 1987. V. 18. № 6. P. 533.

Rheokinetics of Cure of Epoxy-Amine System Near the Glass Transition

S. G. Kulichikhin*, I. Yu. Gorbunova**, M. L. Kerber**, and E. V. Samardukov*

*Petrov Plastics Institute, Perovskii pr. 35, Moscow, 111112 Russia

**Mendeleev University of Chemical Engineering, Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

Abstract – The methods of viscometry, dynamo-mechanical spectroscopy, differential scanning calorimetry, and IR spectroscopy were used to investigate the process of cure of composite on the basis of DGEBA epoxy resin (Russian trade mark ED-20) and amine curing agent. The temperature intervals both above and below the glass transition temperature of the fully cured composite were studied. It was found that time dependence of chemical conversion, as measured by DSC and dynamo-mechanical spectroscopy, can be described in terms of an equation accounting for the effect of autoacceleration. The parameters appearing in this equation can be determined independently from calorimetric and rheological measurements. It is shown that both methods give essentially the same values of these parameters. At low temperatures, the curing reaction proceeds until complete vitrification of the system. After vitrification, the rate of the reaction appreciably diminishes, and further changes in the elastic modulus are mainly governed by relaxation processes.